

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019249

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-435072
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04.01.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

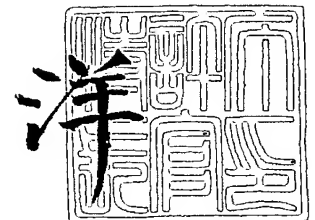
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 2]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s): 森 勇 介

2 0 0 5 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2047550033
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/205
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 北岡 康夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 峯本 尚
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 木戸口 勲
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2 丁目 8 番 A 9 - 3 1 0 号
 【氏名】 佐々木 孝友
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 森 勇介
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
 【氏名】 川村 史朗
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 598058298
 【氏名又は名称】 森 勇介
【代理人】
 【識別番号】 110000040
 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 【代表者】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6135-6051
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 139757
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0108331

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素を、ドーピング材料を含むアルカリ金属含有融解液（フラックス）中で、前記窒素と反応させて結晶成長させるIII族窒化物結晶の製造方法であって、前記ドーピング材料が、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つであり、前記III族窒化物結晶中にアルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つがドーピングされていることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記窒素が、窒素含有ガスとして供給される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記アルカリ土類金属が、Ca、Mg、Be、SrおよびBaからなる群から選択される少なくとも一つである請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法により製造されたIII族窒化物結晶を含む半絶縁性III族窒化物基板。

【請求項 5】

前記アルカリ土類金属およびZnのドーパント量が、0を超え、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である請求項 4 記載の半絶縁性III族窒化物基板。

【請求項 6】

前記III族窒化物基板中の酸素の濃度が、 $0 \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である請求項 4 または 5 記載の半絶縁性III族窒化物基板。

【請求項 7】

前記III族窒化物基板の抵抗率（比抵抗）が、 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求項 4 から 6 のいずれかに記載の半絶縁性III族窒化物基板。

【請求項 8】

前記III族窒化物基板の抵抗率（比抵抗）が、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求項 4 から 6 のいずれかに記載の半絶縁性III族窒化物基板。

【請求項 9】

請求項 4 から 8 のいずれかに記載の半絶縁性III族窒化物基板を用いた電界効果トランジスタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】III族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られる半絶縁性III族窒化物基板

【技術分野】

【0001】

本発明は、液相成長により形成されたIII族窒化物に、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つをドーピングしたIII族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られる半絶縁性III族窒化物基板に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム(GaN)などのIII族窒化物化合物半導体(以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある)は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード(LED)は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード(LED)はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LEDは、バイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは、蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LEDやLED用のIII族窒化物半導体(例えば、GaN)の基板は、通常、サファイア基板上に、気相エピタキシャル成長法を用いて、III族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。気相成長方法としては、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)、水素化物気相成長法(HVPE法)、分子線エピタキシー法(MBE法)などがある。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。GaNやAlNなどのIII族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万気圧以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200℃で8000気圧の条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naなどのアルカリ金属をフラックスとして用いることで、750℃、50気圧という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃、50気圧で溶解させ、この融解液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている(例えば、特許文献1参照)。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長(MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition)法によってGaN結晶層を成長させたのち、液相成長(LPE: Liquid Phase Epitaxy)法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【0007】

GaN系電子デバイスは、高周波パワーデバイスとして有望視されている。サファイア基板上に、MOCVD法によって半絶縁性のGaN半導体層とAlGaN半導体層とを形成する。次に、AlGaN半導体層上に、ソース電極、ゲート電極およびドレイン電極を形成する。ゲート電圧を制御することによって、GaN半導体層とAlGaN半導体層との間の二次元電子ガス濃度を制御でき、高速のトランジスタを実現できる。現状では、サファイア基板が用いられているが、将来的にはホモエピタキシャル成長が可能な半絶縁性GaN基板が要求されている。従来例に示すように、サファイア基板上の有機金属化学気相成長法(MOCVD法)や水素化物気相成長法(HVPE法)などの気相エピタキシャル成長法を用いて、III族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させる場合、基板のキャリア制御に問題があった。また、アルカリ金属をフラックスとして、III族元素と窒素を反応させて液相成長でIII族窒化物結晶を作製する方法では、窒素欠陥が発生しやすく

、N型を示す傾向にあり、基板の絶縁性に問題があった。

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明の目的は、キャリア制御が容易で、窒素欠陥が少なく、高い絶縁性を示すIII族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られるIII族窒化物基板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明のIII族窒化物結晶の製造方法は、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素を、ドーピング材料を含むアルカリ金属含有融解液（フラックス）中で、前記窒素と反応させて結晶成長させるIII族窒化物結晶の製造方法であって、前記ドーピング材料が、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つであり、前記III族窒化物結晶中にアルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つがドーピングされていることを特徴とする方法である。

【0010】

また、本発明のIII族窒化物基板は、前述の方法で製造されたIII族窒化物結晶を含む半絶縁性III族窒化物基板である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法では、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一方が液相成長においてドーピングされることにより、キャリア制御が容易となり、また、窒素欠陥の発生が抑制されるため、絶縁性を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の製造方法において、前記窒素は、窒素含有ガスとして供給されることが好ましい。

【0013】

本発明の製造方法において、前記アルカリ土類金属としては、Ca、Mg、Be、SrおよびBaが挙げられる。この中でも好ましいのは、CaおよびMgである。

【0014】

本発明の半絶縁性III族窒化物基板において、前記アルカリ土類金属およびZnのドーパント量は、0を超え、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である。

【0015】

本発明の半絶縁性III族窒化物基板中の酸素の濃度は、 0 cm^{-3} であることが最も好ましいが、例えば、 $0 \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であり、好ましくは、 $0 \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である。

【0016】

本発明の半絶縁性III族窒化物基板の抵抗率（比抵抗）は、 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

【0017】

以下に、本発明の製造方法の一例について説明する。この方法は、種結晶基板のシード層（種結晶）上にIII族窒化物結晶を成長させることによって半絶縁性III族窒化物基板を製造する方法である。

【0018】

結晶成長用の装置は、育成炉を備える。育成炉の少なくとも内面は、Siを含まない材料からなることが好ましい。育成炉は、例えば、ステンレスなどで形成できる。育成炉の

内部には、坩堝が配置されている。坩堝も Si を含まない材料で形成されることが好ましく、例えば、ボロンナイトライド (BN)、アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO) やカルシア (CaO) などで形成される。育成炉には、原料ガスを供給するための配管が接続される。配管も Si を含まないことが好ましく、例えば、金属などで形成できる。前記金属としては、例えば、ステンレス系 (SUS系) の材料や、銅などが挙げられる。

。

【0019】

まず、III族元素とアルカリ金属とを坩堝に投入し、この坩堝を加圧下で加熱することによって熔融させ、これらの融解液を形成する。投入されるIII族元素は、結晶成長させる半導体に応じて選択され、ガリウム、アルミニウム若しくはインジウムである。これらは、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。窒化ガリウムの結晶を形成する場合には、ガリウムのみが用いられる。アルカリ金属には、ナトリウム (Na)、リチウム (Li) 若しくはカリウム (K) が用いられる。これらも、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。また、これらは通常、フラックスとして機能する (以下の実施形態でも同様である)。これらの中でも、Na が好ましい。Na を用いる場合には、精製した純度 99.99% の Na を用いる。また、He (N_2 、Ar、Ne、Xe などでもよい) 置換したグローブボックス内で Na を加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによって Na の精製を行ってもよい。ゾーンリファイニング法によって Na を精製してもよい。ゾーンリファイニング法では、チューブ内で Na の融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによって Na の純度を上げることができる。本発明では、前記融解液は、ドーピング材料として、Ca、Mg、Be、Sr、Ba などのアルカリ土類金属および Zn の少なくとも一つを含んでおり、これらも、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。

。

【0020】

その後、基板の種結晶上にIII族窒化物結晶を成長させる。基板には、例えば、土台となる基板の少なくとも片面に窒化物系の種結晶が形成された基板や、窒化物系結晶のみからなる基板を用いることができる。土台となる基板には、サファイア基板や GaAs 基板、Si 基板、SiC 基板、AlN 基板などを用いることができる。なお、ELOG 構造などの構造を有する基板を用いてもよい (以下の実施形態においても同様である)。種結晶には、III族窒化物結晶を用いることができる。

【0021】

種結晶であるIII族窒化物結晶は、例えば、有機金属気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) や分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE)、ハイドライド気相成長法 (HVPE) などで形成できる。

【0022】

次に、III族元素と窒素とを反応させ、種結晶上にIII族窒化物結晶を成長させる。この結晶成長によって、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である) で表されるIII族窒化物結晶 (例えば、GaN 単結晶) を形成することができる。

【0023】

III族窒化物結晶は、例えば、基板の一主面 (種結晶が存在する面) を上記融解液と接触させたのち、過飽和となってIII族窒化物半導体の結晶が成長するように、融解液の温度および育成炉内の圧力を調節することによって育成する。このとき、融解液中のアルカリ土類金属および Zn の少なくとも一つが、III族窒化物結晶中にドーピング材料として取り込まれる。特に、カルシウムを用いる場合、その投入量は、0.01~0.1モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.01~0.05モル%の範囲である。カルシウムの投入量が0.1モル%以上であると、フラックスとして機能し、ナトリウム/ガリウム融液中の窒素溶解量に影響を与え、不均一核発生などの成長制御が困難とな

るからである。また、アルカリ土類金属およびZnの合計の投入量は、0.01~0.1モル%の範囲であることが好ましい。

【0024】

結晶成長時において、育成炉内は、1気圧より大きく50気圧以下の加圧雰囲気下とすることが好ましい。材料の溶融および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、温度が700~1100℃、圧力が1~100気圧程度で行われる。好ましくは、700~900℃の低温で育成が行われる。

【0025】

前述の製造方法により、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つがドーピングされた半絶縁性III族窒化物結晶が得られる。なお、III族窒化物結晶を成長させたのちに、III族窒化物結晶以外の部分（サファイア基板）を研磨などによって除去することによって、III族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。前述の製造方法によれば、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つをドーピングしたIII族窒化物基板が得られる。前記アルカリ土類金属およびZnのドーパント量については、前述のとおりである。

【0026】

また、前述の製造方法では、酸素の濃度も制御していることが好ましい。酸素をドーピングすると基板がN型を示すため、絶縁性を高めるためには酸素濃度を低減させる必要があるからである。酸素の濃度の好ましい範囲については、前述のとおりである。

【0027】

アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つをドーピングすることにより、絶縁性が高められるメカニズムについて説明する。アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つのドーピングの作用として、1) Ga欠陥の生成を抑制する、2) 窒素欠陥によるキャリア発生を補償する、ことが考えられる。そのため、通常の方法で育成したIII族窒化物基板は、N型基板として作用するが、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つをドーピングした基板は、高い絶縁性を示す。なお、Znのアクセプタ準位は、アルカリ土類金属よりも深い傾向にあり、Znを用いることにより、より高い絶縁性を得ることができる。

前述の製造方法では、気相成長法などの従来の方法に比べて、絶縁性を制御したIII族窒化物結晶を容易に製造することができる。したがって、前述の製造方法によれば、特性が高い半絶縁性III族窒化物基板を、低コストで製造できる。

【0028】

図1に、本発明の製造方法に用いられる装置の一例を示す。図示のように、この育成装置は、原料ガスである窒素ガスを供給するための原料ガスタンク11と、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器12と、結晶育成を行うためのステンレス容器13と、電気炉14とを備える。ステンレス容器13の内部には、例えば、アルミナ(Al_2O_3)からなる坩堝15がセットされている。電気炉14内の温度は、600~1000℃に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器12によって100気圧以下の範囲内で制御できる。

【0029】

図2に、本発明の製造方法に用いられる装置のその他の例を示す。この装置は、大型のIII族窒化物結晶を製造するために用いられる。図示のように、この育成装置は、ステンレス製の育成炉201を備え、50気圧に耐えられるようになっている。育成炉201には、加熱用のヒータ202および熱電対203が配置されている。坩堝固定台204は、育成炉201内に配置されており、これには、回転軸205を中心に回転する機構が取り付けられている。坩堝固定台204内には、例えば、アルミナ(Al_2O_3)からなる坩堝206が固定されている。坩堝206内には、融解液207およびシード基板208が配置される。坩堝固定台204が回転することにより、坩堝206内の融解液207が左右に移動し、これにより、融解液207を攪拌することができる。雰囲気圧力は、流量調整器209によって調整される。原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス(NH_3 ガス)と窒素ガスとの混合ガスは、原料ガスタンクから供給され、ガス精製部209に

よって不純物が除去されたのちに育成炉 201 内に送られる。以下に、この育成装置を用いた、結晶成長の一例について説明する。

(1) まず、III族元素とフラックスであるアルカリ金属と、ドーピング材料であるアルカリ土類金属および Zn の少なくとも一つを、所定の量だけ秤量し、坩堝 206 内にセットする。同時に、シード基板 208 を固定する。

(2) 次に、育成炉 201 に蓋をして密閉し、雰囲気中の酸素や水分を除去するため、真空引きと窒素置換を複数回行う。窒素を充填し、坩堝 206 内の原材料を加圧下で加熱することによって溶解させる。この段階では、図示のように、シード基板 208 は融解液 207 中には存在させない。融解液 207 をかき混ぜるため、シード基板 208 上に融解液 207 が付着しない程度に、坩堝 206 を揺動させる。

(3) 次に、回転軸 205 を中心に坩堝 206 を回転させ、シード基板 208 を融解液 207 中に入れ、結晶育成を開始する。

(4) 結晶育成中は、融解液 207 を攪拌させるため、1 分間に 1 周期のスピードで坩堝 206 を揺動させる。ただし、育成中は、シード基板 208 は、融解液 207 中に存在させる。坩堝 206 の温度、圧力を保持し、一定時間 LPE 成長を行う。

(5) 育成終了後は、図示のように坩堝 206 を回転させ、融解液 207 中から基板を取り出し、融解液温度を降下させる。

【0030】

次に、本発明の半絶縁性 III 族窒化物基板を用いて、電子デバイスを作製する方法について、電界効果トランジスタを例に説明する。

【0031】

電界効果トランジスタの構造の一例を図 5 に模式的に示す。液相成長によって得られた本発明の半絶縁性 III 族窒化物基板 51 は、抵抗率（比抵抗）が、例えば、 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ で、絶縁体に近い特性を示す。この基板上に、MOCVD 法によって GaN 層 52 と AlGaIn 層 53 とを形成する。さらに、この上にソース電極 54、ショットキーゲート電極 55 およびドレイン電極 56 を形成する。ゲート電極 55 へ電圧を印加することによって、GaN 層 52 と AlGaIn 層 53 との界面に形成される二次元電子ガス濃度を制御し、トランジスタとしての動作を行わせる。

【0032】

本発明の半絶縁性 III 族窒化物基板は、高抵抗であり、欠陥が少なく、また転位密度が小さい。そのため、絶縁性も高く、これを用いて作製した電界効果トランジスタにおいては、トランジスタ動作時のリーク電流を低減することができ、高周波特性の優れた電界効果トランジスタを実現できる。

【実施例 1】

【0033】

図 1 の育成装置を用いて、Ca をドーピングした GaN 基板を製造した。窒素置換されたグローブボックス内で、フラックスである Na と原料である金属ガリウムを、所定の量だけ秤量し、坩堝 15 内にセットした。Ga には、純度が 99.9999%（シックスナイン）のものを、Na には、精製した純度 99.99% の Na を用いた。本実施例では、Ga 1 g と Na 0.88 g（モル比 $(\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{Na})) = 0.27$ ）を秤量した。さらに、ドーピング材料である金属カルシウム 0.001 g（ナトリウムに対して 0.065 モル%）を秤量し、坩堝 15 内に挿入した。

【0034】

坩堝 15 を、ステンレス容器 13 内に挿入し、密閉して、電気炉 14 内にセットし、配管を接続した。雰囲気圧力と育成温度を、圧力調整器 12 と電気炉 14 により調整した。本実施例では、育成温度を 850℃、窒素雰囲気圧力を 30 気圧とした。室温から育成温度まで 1 時間で温度上昇し、48 時間育成温度で保持し、1 時間で室温まで温度降下させた。

【0035】

得られたカルシウムをドーピングしたGaN基板の電気特性を評価した。テストで、基板の抵抗を測定したところ、 $100\text{M}\Omega$ 以上の高い絶縁性を示した。4端子法などを用いて詳細に測定したところ、抵抗率（比抵抗）は、 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0036】

次に、GaN基板の不純物量をSIMS (Secondary ion mass spectroscope) で評価した。その結果を図3のグラフに示す。図3(a)は、バックグランドレベルを示している。縦軸は、原子のカウント数である。横軸は、掘り込む時間であり、基板表面からの深さを示している。加速電子としては酸素を用いた。図3(a)および(b)より、ナトリウムおよびカリウムは、バックグランドレベルと同程度であることから、GaN基板に存在していないことがわかる。また、図3(a)よりカルシウムのバックグランドレベルが 0.01ppm 程度であることから、図3(b)よりカルシウムのドーパント量を見積もったところ、 0.05ppm 程度のカルシウムがドーピングされていることがわかった。なお、SIMS結果の 1ppm は、ドーパント量としては約 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に相当しており、カルシウムのドーパント量としては、15乗台である。

【実施例2】

【0037】

図2の育成炉を用いて、MgをドーピングしたGaN基板を作製した。シード基板には、サファイア基板上にMOCVD法により形成された厚み $10\mu\text{m}$ 、 20mm 角のGaN結晶を用いた。Na 5g とGa 5g とMg 0.003g （ナトリウムに対して $0.06\text{モル}\%$ ）を坩堝に秤量した。NaおよびGaは、実施例1と同様の純度のものを用いた。 870°C 、 50atm に保持し、50時間LPE成長を行ったところ、シード基板のGaN膜から結晶成長が開始され、厚み $500\mu\text{m}$ 、 20mm 角のGaN結晶が得られた。得られたGaN結晶において、シード基板中のサファイア基板を除去し、GaN自立基板を得た。

【0038】

得られたマグネシウムをドーピングしたGaN自立基板の電気特性を評価した。テストで、基板の抵抗を測定したところ、 $100\text{M}\Omega$ 以上の高い絶縁性を示した。4端子法などを用いて詳細に測定したところ、抵抗率（比抵抗）は、 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。一方、カルシウムやマグネシウムを混入せず、ナトリウムとガリウムのみからなる融解液から育成した結晶の電気特性を評価したところ、 $100\text{k}\Omega$ 以下の抵抗を示した。

【0039】

次に、GaN自立基板の不純物量をSIMS (Secondary ion mass spectroscope) で評価した。その結果を図4のグラフに示す。図4(a)は、バックグランドレベルを示している。縦軸は、原子のカウント数である。横軸は、掘り込む時間であり、基板表面からの深さを示している。加速電子としては酸素を用いた。図4(a)よりマグネシウムのバックグランドレベルが 0.01ppm 程度であることから、図4(b)よりマグネシウムのドーパント量を見積もったところ、 0.1ppm 程度のマグネシウムがドーピングされていることがわかった。なお、SIMS結果の 1ppm は、ドーパント量としては約 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ に相当しており、マグネシウムのドーパント量としては、16乗台である。

【0040】

なお、GaNを結晶成長させたシード基板の深さ方向の不純物評価を行ったところ、シード基板表面が一度メルトバックし、その上に高転位で、フラックスなどの不純物も多く取り込まれた高欠陥層が成長し、さらにその上に低転位でアルカリ土類金属がカチオンサイトにドーピングされた高品質で高抵抗な基板が形成されていることがわかった。

【0041】

本実施例では、マグネシウムをドーピングしたGaN基板で抵抗率（比抵抗）が $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ を示したが、マグネシウムのドーパント量を 0.5ppm ($5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) に増やすと、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の高抵抗を示した。

【0042】

以上より、ナトリウムとガリウムの融解液中に、ナトリウムに対して0.1モル%以下のアルカリ土類金属を混入することで、0.1~1ppm程度のアルカリ土類金属を結晶中にドーピングできることがわかった。これにより、GaN結晶の絶縁性を高めることができた。

【実施例3】

【0043】

ドーピング材料としてZn0.005g（ナトリウムに対して0.035モル%）を用いた以外は実施例2と同様にして、ZnをドーピングしたGaN基板を作製した。得られた基板の抵抗率（比抵抗）を測定したところ、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0044】

以上より、ナトリウムなどのアルカリ金属をフラックスとして用いた窒化物の液相成長では、窒素欠陥の影響などで抵抗率（比抵抗）が小さくなる傾向にあるのに対して、液相成長で形成されたGaN基板に、マグネシウム、カルシウムやZnをドーピングさせることが可能であり、これにより抵抗率（比抵抗）の大きな半絶縁性基板を実現できることがはじめて明らかになった。

【0045】

本実施例では、Ca、Mg、Znをドーピングしたが、その他のドーピング材料も同様にしてドーピングできる。

【0046】

なお、本実施例においては半絶縁性III族窒化物基板として、GaN基板について説明したが、AlNやAlGaNなどの組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u+v \leq 1$ である）で表されるIII族窒化物基板であれば同様の効果が期待できる。例えば、AlNでは、LiをフラックスとしてAlとLiの融解液に窒素を溶解させ、AlN結晶を育成することができる。この場合も、アルカリ金属およびZnの少なくとも一つをドーピングさせることにより、半絶縁性AlN基板を作製することができる。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明の半絶縁性III族窒化物基板は、例えば、電界効果トランジスタなどの電子デバイス、特に、高周波パワーデバイスの基板として利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の半絶縁性III族窒化物基板の製造に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の半絶縁性III族窒化物基板の製造に用いられる製造装置のその他の例を示す模式図である。

【図3】本発明の半絶縁性III族窒化物基板の一例における不純物量を示すグラフである。

【図4】本発明の半絶縁性III族窒化物基板のその他の例における不純物量を示すグラフである。

【図5】本発明の半絶縁性III族窒化物基板を用いた電界効果トランジスタの一例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

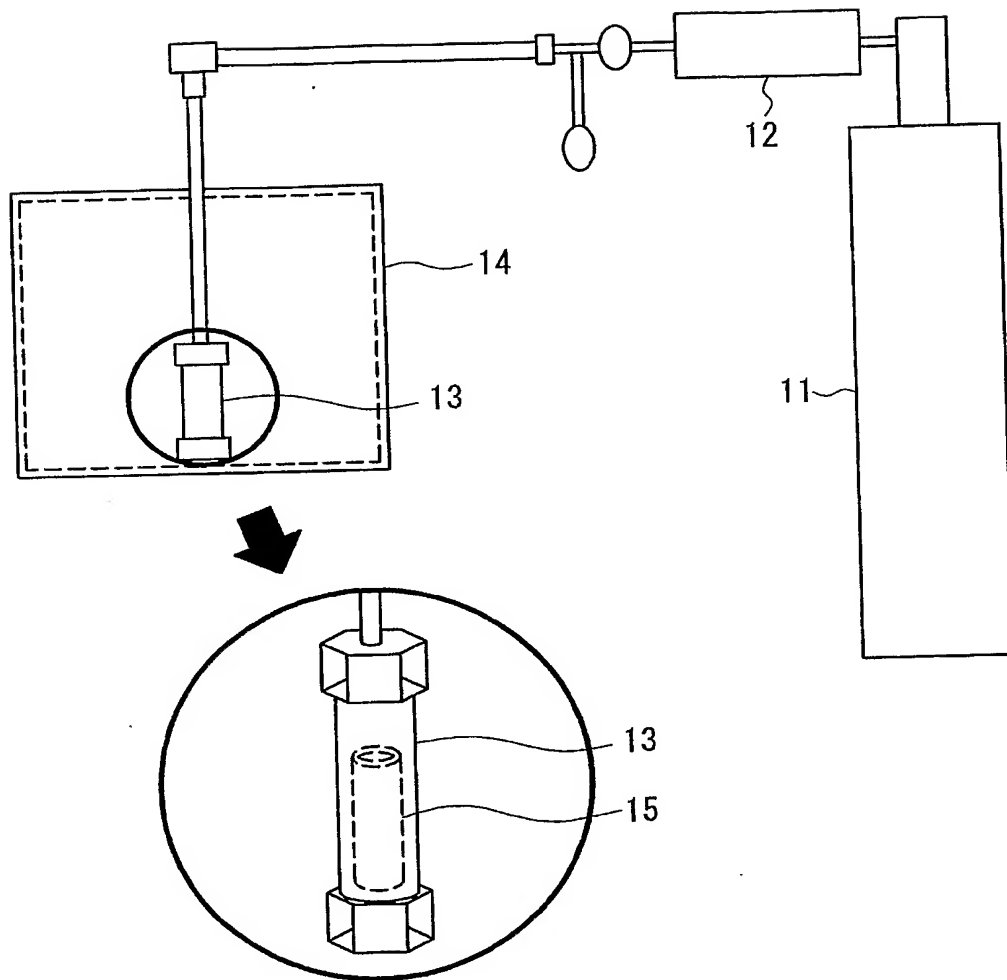
【0049】

- 11 ガスタンク
- 12 圧力調整器
- 13 ステンレス容器
- 14 電気炉
- 15 坩堝

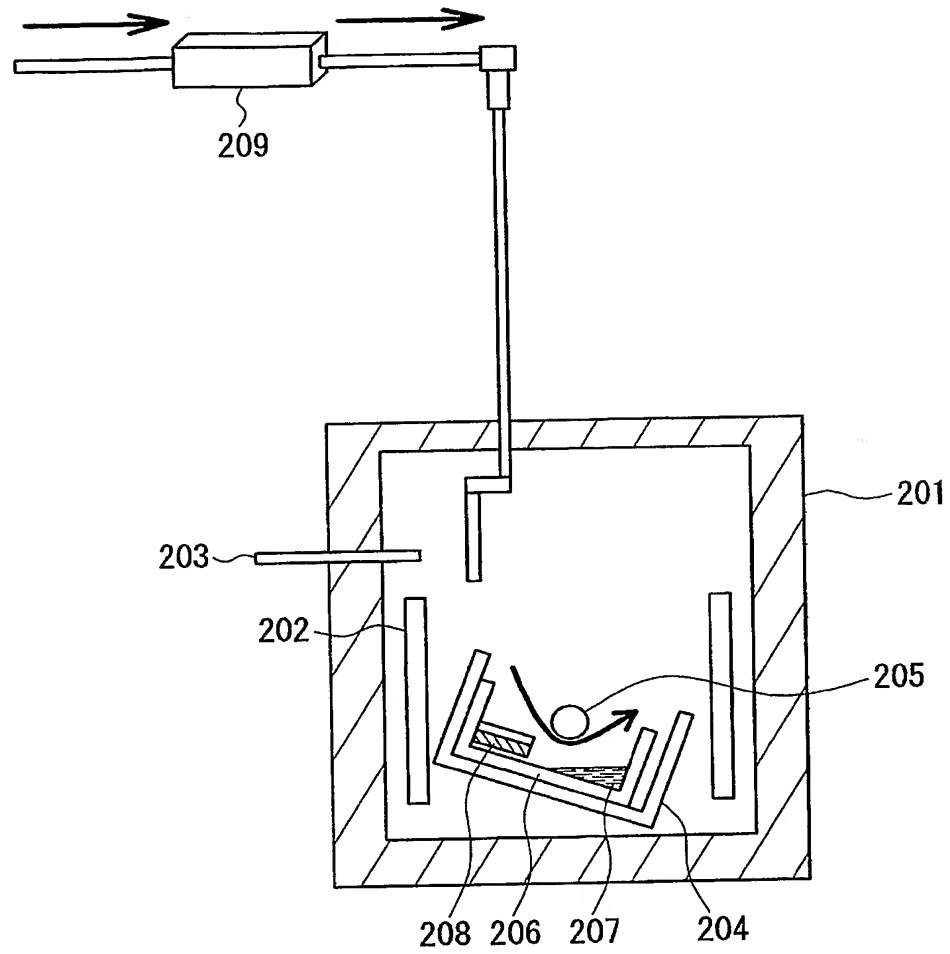
- 5 1 半絶縁性 G a N 基板
- 5 2 G a N 層
- 5 3 A l G a N 層
- 5 4 ソース電極
- 5 5 ゲート電極
- 5 6 ドレイン電極
- 2 0 1 育成炉
- 2 0 2 ヒータ
- 2 0 3 熱電対
- 2 0 4 坩堝固定台
- 2 0 5 回転軸
- 2 0 6 坩堝
- 2 0 7 融解液
- 2 0 8 シード基板
- 2 0 9 流量調整器

【書類名】 図面

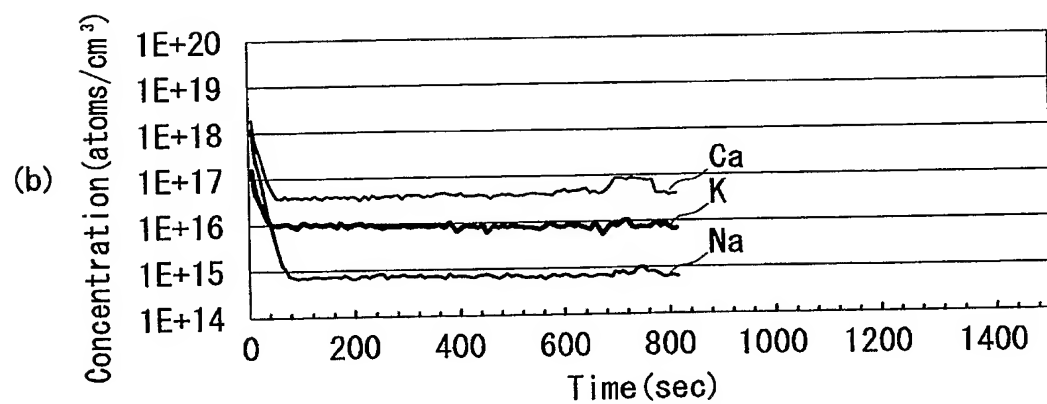
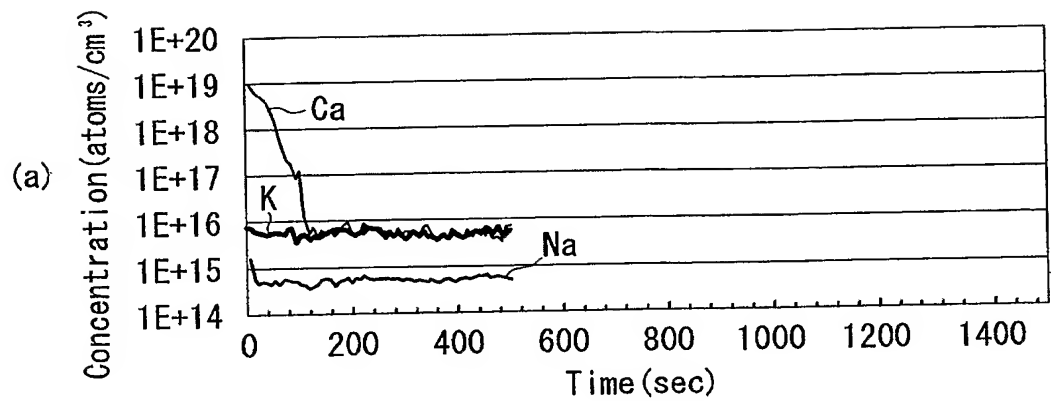
【図 1】



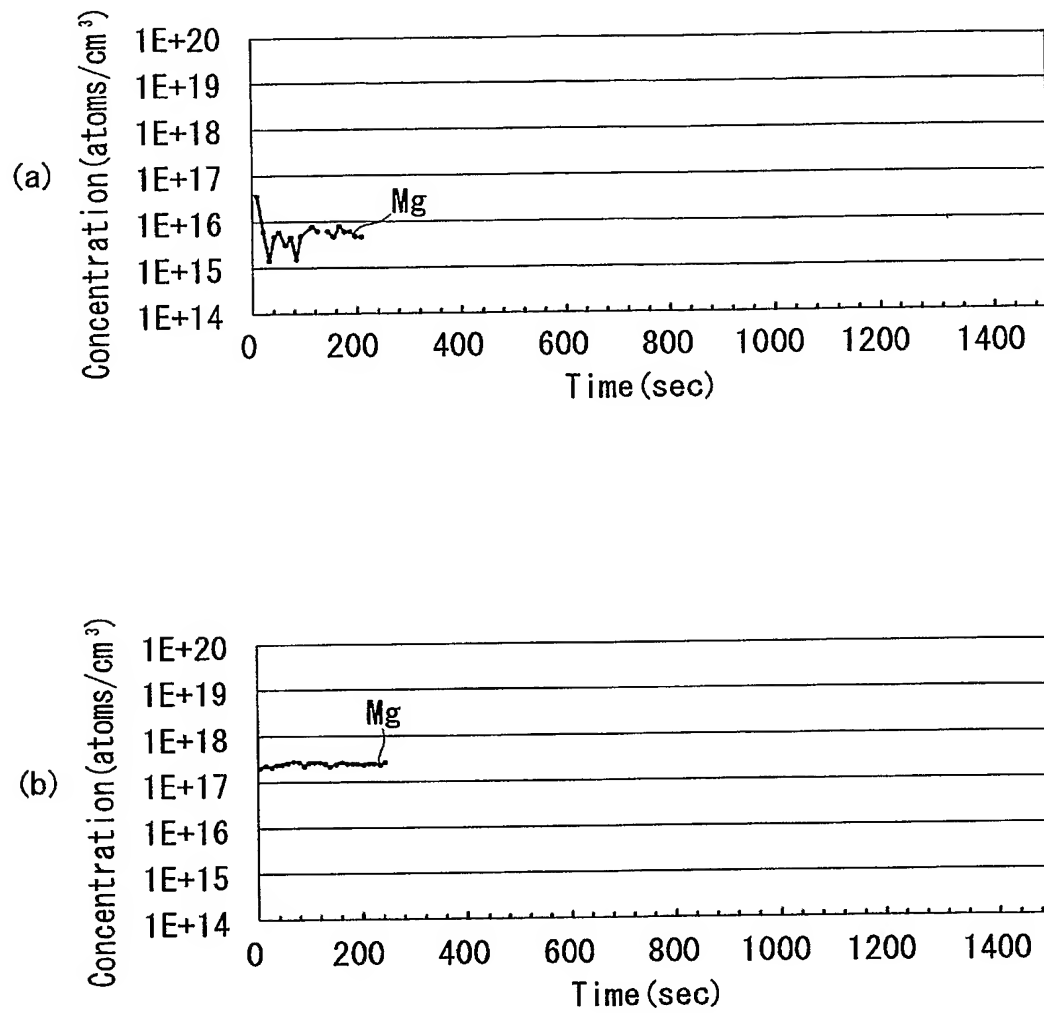
【図 2】



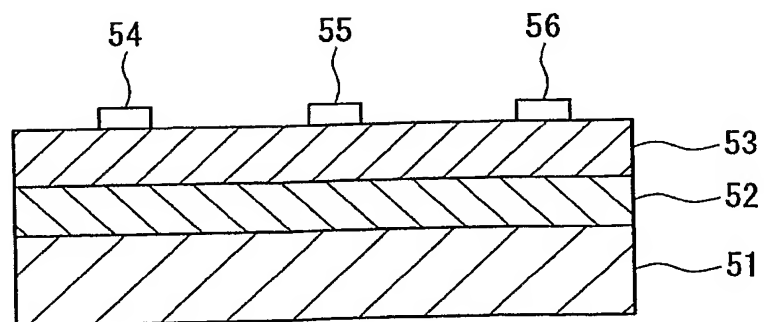
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリア制御が容易で、窒素欠陥が少なく、高い絶縁性を示すIII族窒化物結晶の製造方法およびそれにより得られるIII族窒化物基板を提供する。

【解決手段】 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも一つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融解液中に、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つがドーピング材料として含有され、その融解液中でIII族窒化物結晶を成長し、アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つをドーピングすることにより、半絶縁性III族窒化物基板を形成する。アルカリ土類金属およびZnの少なくとも一つが液相成長においてドーピングされることにより、キャリア制御が容易となり、また、窒素欠陥の発生が抑制されるため、絶縁性を高めることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 8 0 5 8 2 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 5 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府交野市私市 8 - 1 6 - 9

氏 名

森 勇介